

Preliminary communication

Reaktionen von Komplexliganden

XLII *. Darstellung von Naphthochinonen und Indanonen durch Carbenanellierung an einem Molybdän-Templat

Karl Heinz Dötz * und Harald Larbig

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Dezember 1990)

Abstract

Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carbene]molybdenum (I) reacts with terminal alkynes to give, after oxidative work-up, naphthoquinones or indanones in good yields.

Carbonyl-Carben-Komplexe des Chroms haben sich als vielseitige und effiziente Reagentien in der organischen Synthese bewährt [2]. Von besonderem Interesse ist hierbei die Anellierung von Arylcarbenliganden mit Alkinen. Alkoxy-carben-Komplexe des Chroms liefern dabei, unter Einbau eines Carbonylliganden, regioselektiv Hydrochinonderivate; Aminocarben-Komplexe hingegen reagieren, ohne CO-Einbau, diastereoselektiv zu Fünfring-Anellierungsprodukten [3–5].

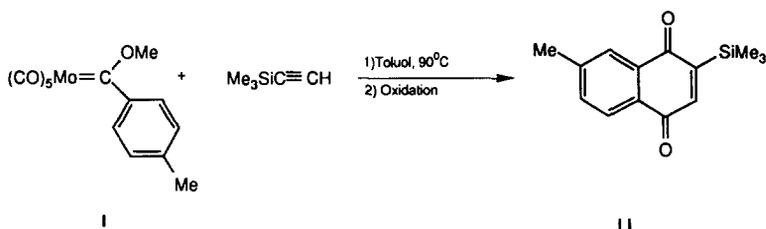
Zur Ausweitung dieser Templatreaktionen auf andere Übergangsmetallzentren bietet sich das Molybdän als höheres Homologes innerhalb der VI. Nebengruppe an. Carbenkomplexe des Molybdäns sind bisher nur vereinzelt beschrieben und vollständig charakterisiert worden; synthetische Anwendungen beschränken sich weitgehend auf die Cyclopropanierung von Alkenen [6–8].

Wir berichten hier, daß sich Naphthochinone und Indanone in guten Ausbeuten ausgehend von Molybdän-carben-Komplexen darstellen lassen. Für die Untersuchung der Templateigenschaften des Molybdäns wählten wir Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]molybdän (I). Dieser Komplex, der nach der klassischen Fischer-Route einfach zugänglich ist, ist deutlich thermostabiler als der eng verwandte Methoxy(phenyl)carben-Komplex. Er läßt sich über mehrere Monate ohne Zersetzung bei -20°C lagern und ist bei Raumtemperatur gut handhabbar.

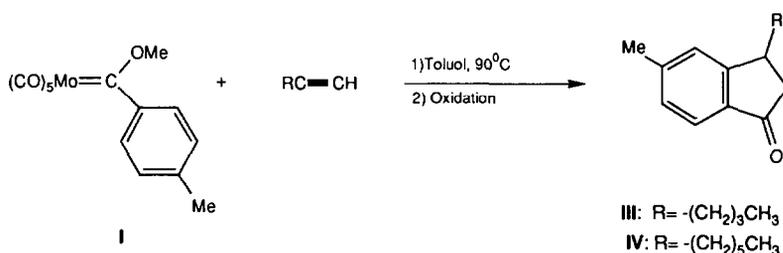
Wird Komplex I mit Trimethylsilylacetylen in Toluol auf 90°C erhitzt, ist innerhalb von 5 Minuten ein vollständiger Umsatz des Carben-Komplexes zu

* XLI. Mitteilung siehe Ref. 1.

beobachten. Nach oxidativer Aufarbeitung (Ammoniumcer(IV)-nitrat in Salpetersäure) und chromatographischer Reinigung wird ein Naphthochinon in 69%iger Ausbeute erhalten. Das Alkin wird regiospezifisch in den neu aufgebauten Sechsring eingebunden. Die Stellung der Trimethylsilylgruppe konnte spektroskopisch noch nicht eindeutig bestimmt werden; in Analogie zum Reaktionsverhalten entsprechender Chromcarben-Komplexe schreiben wir dem Naphthochinon jedoch Struktur II zu [9].

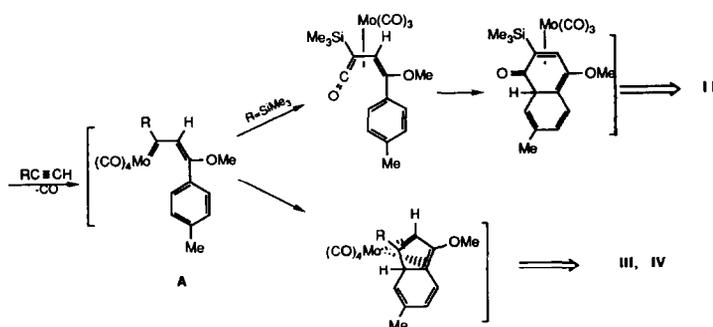


Wird der Molybdänkomplex I mit 1-Hexin bzw. 1-Octin unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt, so werden die Indanone III bzw. IV in Ausbeuten von 53% und 60% erhalten.



Derartige Fünfring-Anellierungsprodukte wurden bisher bei der Cocyclisierung von *Amino*(aryl)carbenliganden und Alkinen in der Koordinationssphäre des Chroms beobachtet [3–5]. Überraschend erscheint, daß die Konkurrenz von Sechsring- und Fünfring-Anellierung durch den Alkinsubstituenten empfindlich gesteuert wird.

Beide Anellierungsprodukte lassen sich auf eine gemeinsame Zwischenstufe, den durch regiospezifische Einschlebung des Alkins in die Metall–Carben-Bindung von



I gebildeten Vinylcarben-Komplex A, zurückführen. Die nachfolgende Insertion eines Carbonylliganden führt dann über eine Keten-Komplex-Zwischenstufe letztlich zu einem Naphthochinongerüst. Wird jedoch kein CO-Ligand eingebaut, so werden Fünfring-Anellierungsprodukte erhalten.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und die Umsetzungen von Verbindung I wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) verwendet, die Radialchromatographie wurde an einem Chromatotron Modell 7924T (Fa. Harisson Research) mit Silicagel 60 PF₂₅₀-beschichteten Chromatographiescheiben (Fa. Merck) unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Darstellung von I. Zu einer Lösung von 4.26 g (24.9 mmol) 4-Bromtoluol in 15 ml Diethylether werden bei -25 °C langsam 16 ml einer 1.5 molaren n-Butyllithiumlösung (24.0 mmol) zugetropft; dann wird noch eine Stunde bei 0 °C gerührt. Diese Lösung wird bei -20 °C zu einer Suspension von 5.4 g (20.5 mmol) Hexacarbonylmolybdän in 50 ml Diethylether gegeben. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Bei -30 °C werden 4.0 g (27.0 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird sodann kurzzeitig auf Raumtemperatur gebracht; anschließend wird über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und bei -30 °C chromatographiert (PE/CH₂Cl₂). Man erhält 5.7 g (15.4 mmol, 75% bez. auf Mo(CO)₆) rotes, kristallines I.

Gef.: C, 45.36; H, 2.69; Mol.-Masse massenspektrometrisch 372 (bez. auf ⁹⁸Mo). MoC₁₄H₁₀O₆ ber.: C, 45.43; H, 2.72%; Mol.-Masse 370.17. IR (in n-Hexan): 2078 (A₁) m, 1993 (B₁) w, 1966 (A₁) s, 1954 (E) vs cm⁻¹. ¹H-NMR [CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)]: 7.63 d (2H) (J 8.4); 7.22 d (2H) (J 8.4); 4.84 s (3H); 2.39 s (3H). ¹³C-NMR [CDCl₃, δ (ppm)]: C_{Carben}: 336.5; CO_{trans}: 213.6; CO_{cis}: 206.0; C_{Aryl}: 150.5, 143.6, 128.8, 127.6; -OMe: 69.1; Aryl-Me: 21.6.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von I mit Alkinen. 300 mg (0.81 mmol) I werden mit 1.3 Äquivalenten Alkin in 12 ml Toluol 5 min auf 90 °C erhitzt. Danach ist sowohl IR-spektroskopisch als auch DC-chromatographisch I nicht mehr nachzuweisen. Die Lösung wird mit Diethylether verdünnt und anschließend 30 min mit 20 ml einer 0.5 molaren Ammoniumcernitrat-Lösung in 0.1-molarer Salpetersäure heftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand mittels Radialchromatographie gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man gelbe, analysenreine Öle. NMR-spektroskopische Charakterisierung: Tab. 1 und 2.

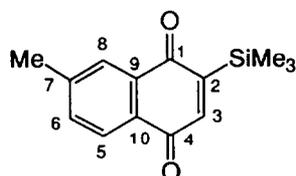
II: Ausbeute: 137.0 mg (69% bez. auf I). Gef.: C, 68.72; H, 6.62; Mol.-Masse massenspektrometrisch 244. C₁₄H₁₆O₂Si ber.: C, 68.81; H, 6.60%; Mol.-Masse 244.37. IR (Film): 1663 cm⁻¹ (C=O).

III: Ausbeute: 86.8 mg (53% bez. auf I). Gef.: C, 82.96; H, 8.75; Mol.-Masse massenspektrometrisch 202. C₁₄H₁₈O ber.: C 83.12; H, 8.97%; Mol.-Masse 202.30. IR (Film): 1709 cm⁻¹ (C=O).

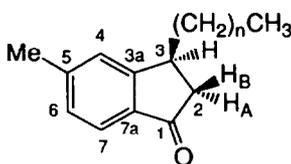
Tabelle 1

¹H-NMR-Spektren von II, III und IV (δ -Werte, J in Hz, int. TMS, CDCl₃)

	H(2)	H(3)	H _{Aryl}	PhCH ₃	-(CH ₂)-	CH ₃
II		7.04 s (1H)	7.92 d (1H) (8.0) 7.49 d (1H) (8.0) 7.82 s (1H)	2.46 s (3H)		SiMe ₃ 0.28 s (9H)
III	2.85 dd (1H) (19.0; 7.5) 2.36 dd (1H) (19.0; 3.3)	3.34–3.27 m (1H)	7.64 d (1H) (7.8) 7.19 d (1H) (7.8) 7.31 s (1H)	2.45 s (3H)	1.99–1.88 m (1H) 1.54–1.31 m (5H)	0.94 t (3H) (7.0)
IV	2.76 dd (1H) (19.0; 7.5) 2.27 dd (1H) (19.0; 3.3)	3.25–3.18 m (1H)	7.55 d (1H) (7.8) 7.10 d (1H) (7.8) 7.22 s (1H)	2.38 s (3H)	1.85–1.80 m (1H) 1.45–1.14 m (9H)	0.82 t (3H) (6.8)



II



III, IV

IV: Ausbeute: 112,1 mg (60% bez. auf I). Gef.: C, 83,52; H, 9,69; Mol.-Masse massenspektrometrisch 230. C₁₆H₂₂O ber.: C 83,43; H, 9,63%; Mol.-Masse 230,35. IR (Film): 1713 cm⁻¹ (C=O).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tabelle 2

¹³C-NMR-Spektren von II, III, und IV (δ -Werte, int. TMS, CDCl₃)

	C(1) C(4)	C(2)	C(3)	C(7) C(9) C(10)	C(5) C(6) C(8)	PhCH ₃	Si(CH ₃) ₃		
II	188.6 184.3	154.6	145.6	144.8 132.8 130.0	134.2 126.9 126.3	21.9	-1.6		
	C(1)			C(7a) C(5) C(3a)	C(4) C(6) C(7)		-(CH ₂)-	CH ₃	
III	205.7	43.1	37.9	159.4 145.5 134.4	128.5 125.8 123.1	21.5	35.7 29.6 22.8	13.9	
IV	206.0	43.3	38.1	159.6 145.7 134.5	128.7 125.9 123.3	22.1	36.1 31.7 29.3 27.5 22.6	14.0	

Literatur

- 1 K.H. Dötz und V. Leue, *J. Organomet. Chem.*, JOM 21471, im Druck.
- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) K.H. Dötz, *New. J. Chem.*, 14 (1990) 433.
- 3 K.H. Dötz, H.G. Erben und K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 692.
- 4 K.H. Dötz, T. Schäfer und K. Harms, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 188; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 29 (1990) 176.
- 5 A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5915.
- 6 D.F. Harvey und M.F. Brown, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2529.
- 7 K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356.
- 8 Weitere Reaktionen, siehe: D.F. Harvey und M.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7806 und zitierte Literatur.
- 9 K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1449.